

Polyisobutene with high proportion of reactive double bonds - for preparing dispersant additives for lubricants

Patent Number : BE-863018

International patent classification : C08F-004/14 C08F-008/46 C08F-010/10 C08F-110/10 C10M-001/36

• Abstract :

BE-863018 A New polyisobutenes have an av. degree of polymerisation P=10-100 and a proportion E=60-90% of double bonds capable of reacting with maleic anhydride (where R is 100% corresponds to the theoretical value calculated in the case where each polyisobutene molecule contains one such reactive double bond).

The polymers can be used to prepare polyisobutylene succinimide-type dispersant additives for lubricants. The high proportion of reactive (i.e. terminal) double bonds in the polyisobutene increases the dispersant activity of the lubricant additives prepd. from them (e.g. by 5-15%).

• Publication data :

Patent Family : BE-863018 A 19780718 DW1978-30 *

DE2702604

A 19780727 DW1978-31

FR2378049 A 19780922 DW1978-43

US4152499 A 19790501 DW1979-20

GB1592016 A 19810701 DW1981-27

DE2702604 C 19840830 DW1984-36

Priority n° : 1977DE-2702604 19770122

Covered countries : 5

Publications count : 6

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (BADI) BASF AG

• Accession codes :

Accession N° : 1978-53447A [30]

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A04-G05 A10-E03

A12-W02A H07-G03

Derwent Classes : A17 A97 H07

• Update codes :

Basic update code : 1978-30

Equiv. update code : 1978-31; 1978-43;

1979-20; 1981-27; 1984-36

Others :

API Access. Nbr

API 7821595

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2702604 C2

⑲ Aktenzeichen: P 27 02 604.6-44
⑳ Anmeldetag: 22. 1. 77
㉑ Offenlegungstag: 27. 7. 78
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 8. 84

⑥ Int. Cl. 3:
C08F 10/10
C 08 F 8/48
C 08 F 8/32
C 10 M 1/32

DE 2702604 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦ Patentinhaber:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑧ Erfinder:
Boerzel, Paul, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal, DE;
Bronstert, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Carlsberg,
DE; Hövermann, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 6832
Höckenheim, DE

⑨ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS	15 94 432
US	31 66 546
US	31 25 612
US	30 24 226
US	29 18 508

⑤ Polyisobutene

DE 2702604 C2

Patentansprüche:

1. Polyisobutene des mittleren Polymerisationsgrades $P = 10$ bis 100, gekennzeichnet durch einen Anteil $E = 60$ bis 96% an Doppelbindungen, die mit Maleinsäureanhydrid umsetzbar sind, wobei $E = 100\%$ dem rechnerisch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes Molekül des Polyisobutens eine derartige reaktive Doppelbindung hätte.

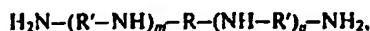
2. Polyisobutene gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Anteil von bis zu 20 Gew.-% anderer C_4 -Monomeren als Isobuten als polymerisatbildende Einheiten.

3. Verfahren zur Herstellung der Polyisobutene gemäß Anspruch 1 durch Polymerisation von Isobuten mit Hilfe von Bortrifluorid als Polymerisationsinitiator, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei -50 bis $+30^\circ\text{C}$ vornimmt, hierbei auf 1 Mol Isobuten 1 bis 20 mmol Bortrifluorid verwendet und die mittlere Polymerisationsdauer auf 1 bis 10 Minuten begrenzt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man neben dem Bortrifluorid Kokatalysatoren mitverwendet, wie sie für die kationische Polymerisation an sich bekannt sind.

5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle von reinem Isobuten C_4 -Schnitte mit einem Gehalt von mindestens 35 Gew.-% Isobuten einsetzt.

6. Verwendung der Polyisobutene gemäß den Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von Mineralöhl Mitteln, indem man sie in an sich bekannter Weise mit Maleinsäureanhydrid und anschließend mit Aminen der Formel



wobei R und R' für Alkylengruppen mit 2-4 C-Atomen und m und n für die Werte 1-5 stehen, umsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyisobutene sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die Polymerisation von Isobuten mit Hilfe verschiedener Initiatoren, darunter Bortrifluorid, ist allgemein bekannt, z. B. aus »High Polymers«, Band XXIV (J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1971), Seite 713 f. Je nach den ebenfalls an sich bekannten Polymerisationstechniken erhält man hierbei Produkte unterschiedlichen mittleren Polymerisationsgrades P , wobei solche Polymeren mit $P = 10$ bis 100 besondere Bedeutung als Zwischenprodukte für Mineralöhlmitteln haben. Setzt man diese Polyisobutene (man müßte sie zutreffender als Oligoisobutene bezeichnen, jedoch ist dieser Begriff im Schrifttum weniger gebräuchlich) mit Maleinsäureanhydrid um, bilden sich Additionsverbindungen, aus denen man durch Umsetzung mit Aminen hochwertige Schmieröhladditive erhält.

Diese Additionsreaktion tritt praktisch allerdings nur zwischen dem Maleinsäureanhydrid und einer endständigen Doppelbindung im Polyisobuten, die vom Kettenabbruch herrührt, ein. Auch β -ständige Doppelbindungen vermögen noch bis zu einem gewissen Grade mit Maleinsäureanhydrid zu reagieren, wogegen mit innerständigen Doppelbindungen so gut wie keine Umsetzung stattfindet. Bezeichnet man den Anteil der reaktionsfähigen, überwiegend endständigen Doppelbindungen im Polyisobuten mit E , so wäre die relative Wirksamkeit W des Schmieröhladditives 100%, wenn alle theoretisch möglichen Doppelbindungen endständig wären, also E ebenfalls den Wert 100% hätte. Dies trifft aber für die Praxis nicht zu, in der man nur Werte von $E = W = 20$ bis 50% erzielt. Dementsprechend muß man größere Mengen eines derartigen Polyisobuten/Maleinsäureanhydrid-Umsetzungsgemisches anwenden, als theoretisch bei $E = 100\%$ erforderlich wären. Das in dem Mittel vorhandene Polyisobuten, welches sich nicht mit dem Maleinsäureanhydrid umgesetzt hat, verhält sich im Schmieröhl bestenfalls inert; größere Mengen muß man sogar entfernen.

Zwar war die Fachwelt seit längerem bestrebt, Polyisobutene mit hohen E -Werten herzustellen, jedoch blieb diesen Bemühungen der hinreichende Erfolg versagt.

Nimmt man die Polymerisation des Isobutens nach dem Verfahren der US-PS 30 24 226 mit einem Friedel-Crafts-Katalysator wie Bortrifluorid in Gegenwart von SO_2 oder CO_2 als Lösungsmitteln vor, so erzielt man selbst nach dem dort günstigsten Beispiel nur einen E -Wert von 45%. Die Ausführungen in dieser US-PS, denen zufolge man hohe Anteile an Polymeren mit 1-en und 2-en-Doppelbindung erhält, sind irreführend, weil überhaupt nur zwischen diesen beiden Produkten unterschieden wird (sie ergeben jeweils zusammen 100% Ausbeute) und weil demgemäß die Polymeren mit weiter innerständigen Doppelbindungen von vornherein außer Betracht gelassen wurden.

Ebenso verhält es sich mit der US-PS 31 66 546, welche eine Ausgestaltung des Verfahrens der US-PS 30 24 226 zum Gegenstand hat und nach deren Ausführungsbeispiel nur ein E -Wert von 28 erreicht wird.

Nach der Lehre der US-PS 31 25 612 wurde die Polymerisation des Isobutens unter Verwendung von Bortrifluorid als Katalysator in Reaktionszeiten von 45 bis 68 Minuten vorgenommen, wobei man Produkte erhält, die überhaupt keine Doppelbindungen mehr enthalten.

Die US-PS 29 18 508 schließlich betrifft einen bestimmten, durch zahlreiche verfahrenstechnische Merkmale gekennzeichneten Ablauf der Isobuten-Polymerisation mittels Bortrifluorid, enthält jedoch keine Angaben über die Polymerisationsdauer. Eine exakte Nacharbeitung des Ausführungsbeispiels ist allein aus diesem Grunde nicht möglich, sieht man einmal davon ab, daß sie die Rekonstruktion der dort beschriebenen halbertechnischen Anlage voraussetzen würde. Auch über die Eigenschaften der nach diesem Verfahren erhältlichen Polymerisate bietet die US-PS 29 18 508 keine Anhaltspunkte.

Im Hinblick auf die geschilderten Nachteile, welche durch eine ungenügende Reaktionsfähigkeit der Polyisobutene

butene bedingt werden, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, solche Polyisobutene des Polymerisationsgrades $P = 10$ bis 100 herzustellen, in denen der Anteil E der theoretisch möglichen endständigen Doppelbindungen größer ist als bisher.

Es wurde gefunden, daß man Polyisobutene des Polymerisationsgrades $P = 10$ bis 100 mit höherem Anteil an reaktionsfähigen Doppelbindungen als bisher durch Polymerisation von Isobuten mit Hilfe von Bortrifluorid als Polymerisationsinitiator erhält, wenn man die Polymerisation bei -50 bis $+30^\circ\text{C}$ vornimmt, hierbei auf 1 Mol Isobuten 1 bis 20 mmol Bortrifluorid verwendet und die mittlere Polymerisationsdauer auf 1 bis 10 Minuten begrenzt.

Dieses Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß Bortrifluorid als Polymerisationsinitiator einerseits primär die Ausbildung der α -Olefinstruktur im Polyisobuten begünstigt, andererseits aber auch die Isomerisierung zu Polymeren mit innenständiger Doppelbindung. Durch Einhaltung der angegebenen kurzen Polymerisationszeiten — vorzugsweise liegen sie zwischen 3 und 5 min — die ihrerseits durch die angegebene, höher als übliche Initiatorkonzentration ermöglicht werden, wird der Isomerisierungseffekt des Bortrifluorids weitgehend unterdrückt.

Die Polymerisation kann auch in der für die kationische Polymerisation an sich bekannten Weise durch Mitverwendung von Kokatalysatoren wie Wasser oder Alkoholen beschleunigt werden. Die Menge dieser Verbindungen beträgt 0,2 bis höchstens 1,0 Mol%, bezogen auf die Menge des Bortrifluorids.

In allen Fällen nimmt man die Polymerisation als solche durch Einleiten von gasförmigem Bortrifluorid und gegebenenfalls Zuführung des Kokatalysators in das auf -30 bis $+20^\circ\text{C}$ gekühlte Isobuten unter guter Kühlung und intensiver Durchmischung diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich wie üblich vor. Den Abbruch der Polymerisation bewirkt man dann in ebenfalls bekannter Weise, durch Zugabe von Alkoholen wie Methanol oder wäßrigen oder alkoholischen Laugen. Die Katalysatorreste werden sodann abfiltriert, an Adsorbentien, z. B. Aluminiumoxid adsorbiert oder mit Wasser oder Alkohol extrahiert. Lösungsmittel, Monomere und niedermolekulare Oligomere entfernt man zweckmäßigerweise durch Flashdestillation.

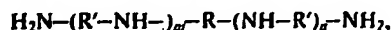
Wie stets bei derartigen Polymerisationen erhält man Polymere mit einem bestimmten Polymerisationsgradspektrum. Die Streuung indes ist im Hinblick auf die Eigenschaften der aminierten Polyisobuten/Maleinsäureanhydrid-Addukte ohne erkennbaren Einfluß, so daß es nur auf den mittleren Polymerisationsgrad P ankommt, der z. B. durch Viskositätsmessungen auch während der Polymerisation laufend ermittelt und gesteuert werden kann. Innerhalb des angegebenen Bereiches werden Polymere mit $P = 15$ bis 40 bevorzugt.

Unter dem Begriff Polyisobutene sind im Rahmen dieser Erfindung nicht nur die Homopolymerisate des Isobutens, sondern auch dessen Copolymerisate mit mindestens 80% Isobutenanteil zu verstehen. Als Comonomere kommen in erster Linie die übrigen olefinisch ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffe in Betracht, so daß man, was von besonderer technischer Bedeutung ist, unmittelbar von den sogenannten C_4 -Schnitten ausgehen kann. Diese enthalten neben 12 bis 14% Butanen, 40 bis 55% Butenen und bis zu 1% Butadien zwar nur 35 bis 45% Isobuten, jedoch bedingt die weitgehend selektive Polymerisierbarkeit des Isobutens, daß die übrigen Monomeren unter den Polymerisationsbedingungen nur zu etwa 2 bis 20% in das Polymere eingebaut werden. Die Monomeren, die nicht reagiert haben, können für andere Zwecke verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Polyisobutene mit einem Anteil E an Doppelbindungen, die sich mit Maleinsäure(-anhydrid) umsetzen lassen, von 60 bis 90 Prozent. Der rechnerisch-theoretische Wert von $E = 100\%$ würde hiernach bedeuten, daß jedes Polyisobutenmolekül eine derart reaktionsfähige Doppelbindung enthielte. E ist in einfacher Weise und am zuverlässigsten unmittelbar aus der Säurezahl des Polyisobuten/Maleinsäureanhydrid-Adduktes zu ermitteln.

Zur Herstellung der Mineralöhlhilfsmittel setzt man das Polyisobuten in bekannter Weise bei 170 bis 250°C mit der stöchiometrischen oder einer leicht überschüssigen Menge Maleinsäureanhydrid um.

Diese Addukte werden ihrerseits mit Aminen, vor allem Polyaminen der allgemeinen Formel



in der R und R' für Alkylengruppen mit 2–4 C-Atomen und m und n für die Werte 1–5 stehen, in an sich bekannter Weise in die Schmieröladitive überführt. Beispiele für derartige Polyamine sind Diäthylentriamin und Triäthylentetramin.

Die aus den erfindungsgemäßen Polyisobutenen erhältlichen Mineralöhlhilfsmittel zeichnen sich durch eine erhöhte Wirksamkeit W aus, die auf den Zuwachs des Anteils E der reaktionsfähigen Doppelbindungen zurückzuführen ist. Zur Feststellung der Werte W bedient man sich am einfachsten der Tüpfelmethode nach A. Schilling, »Motor Oils and Engine Lubrication«, Band 1, S. 254, Scientific Publications, Ltd., 1968, bei der das Dispersionsvermögen der Additive für Ruß in Schmierölen gemessen wird. Die durch die erfindungsgemäßen Polyisobutene erzielbaren Wirksamkeitsverbesserungen betragen hiernach — unter Konstanzhaltung aller übrigen Parameter — etwa 5 bis 15 Prozentpunkte. Vergleichspräparate weisen für W -Werte von 43 bis 53% auf, Mittel auf Basis der neuen Polyisobutene hingegen von 50 bis 62%.

Beispiel 1

In einer kontinuierlich arbeitenden Polymerisationsapparatur wurden pro Stunde 12 kg eines C_4 -Schnittes folgender Zusammensetzung

39% Isobuten
23% But-1-en
8% cis-But-2-en

12% trans-But-2-en
1% Butadien
17% Butane

5 mit 8 g/h (= 1,4 mmol/h/mol Isobuten) BF_3 unter kräftigem Rühren und guter Kühlung bei 20°C und 2,3 bar polymerisiert. Die mittlere Verweilzeit betrug 3 Minuten. Danach wurde die Polymerisation mit 3 g Methanol/kg Reaktionsausstrag abgebrochen, wonach die Restgase, das Methanol und die niederen Oligomeren destillativ entfernt wurden. Die Ausbeute an Polymerisat des mittleren Polymerisationsgrades 16 betrug 4,1 kg, der Anteil des Isobutens darin 94%.

10 Aus der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid (näheres s. Beispiel 3) sowie der Bestimmung der Säurezahl des Adduktes ergab sich ein Anteil *E* reaktionsfähiger, vorwiegend endständiger Doppelbindungen von 88% des theoretischen Wertes (= 100%), welcher vorliegen würde, wenn alle Moleküle des Polymeren eine mit Maleinsäureanhydrid umsetzbare Doppelbindung hätten.

15 In der nachstehenden Tabelle sind die Anteile *E* des nach diesem Beispiel erhaltenen Verfahrensproduktes den entsprechenden Werten derjenigen Polyisobutene gegenübergestellt, die nach den Angaben der eingangs diskutierten US-Patentschriften hergestellt wurden. Hierbei wurde der Doppelbindungsgehalt sowohl über die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid als auch unmittelbar durch ^{13}C -NMR-Analyse ermittelt. Die Gegenüberstellung dieser Werte zeigt, daß es sich bei *E* in erster Näherung um die 1-en-Doppelbindungen handelt.

Polyisobuten gemäß	Polymer. grad	Doppelbindungen, % gemäß ^{13}C -NMR			Doppelbind. anteil <i>E</i> , % (*)
		1-en	2-en	sonstige	
Beispiel 1	16	61	39	0	60
US-PS 30 24 226 Beispiel V **)	16	40	22	38	45
US-PS 31 66 546 Beispiel	23	31	57	12	28
US-PS 31 25 612 Beispiel B ***)	57	nicht nachweisbar			kein Umsatz

*) ermittelt durch Umsatz mit Maleinsäureanhydrid Molverhältnis 1 : 1, 4h bei 225°C

**) es wurde das Beispiel mit dem besten Resultat ausgewählt

***) Im Hinblick auf *E* günstigste Bedingungen, die durch eine kürzere Polymerisationsdauer (44 statt 68 min) noch etwas verbessert wurden.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1, jedoch bei -10 bis -5°C und 2,5 bar sowie einer Polymerisationsdauer von 2 Minuten, wurden 500 g Isobuten mit 6 mmol BF_3 /mol Isobuten zu 285 g Polyisobuten des mittleren Polymerisationsgrades 31 umgesetzt. Der Anteil *E* der reaktionsfähigen Doppelbindungen betrug 79%.

Beispiel 3

Je 100 g der nach den Beispielen 1 und 2 hergestellten Polyisobutene, sowie zweier handelsüblicher Polyisobutene A und B wurden mit 20 g Maleinsäureanhydrid 4 Stunden lang unter Rühren auf 200°C erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Maleinsäureanhydrids unter stark vermindertem Druck wurden die Säurezahlen der Addukte wie üblich ermittelt. Aus den Polymerisationsgraden *P* und den Säurezahlen ergab sich der Anteil *E* derjenigen reaktionsfähigen Doppelbindungen, die zur Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid befähigt sind.

Die Addukte wurden sodann bei 120°C mit leicht überschüssigen Mengen N-(2-Aminoäthyl)-propylen-1,3-diamin umgesetzt, wonach das überschüssige Amin mit abdestilliert wurde. Die Konstitution dieser Umsetzungsprodukte, die sowohl Amid- als auch Imidstruktur mit geradkettigen oder cyclischen Resten aufweisen können, wurde nicht ermittelt, da sie für die anwendungstechnischen Eigenschaften von sekundärer Bedeutung ist.

Zur Ermittlung ihrer Eignung als Schmiermitteladditive wurden die aminierten Polyisobuten/Maleinsäureaddukte dem Tüpfeltest nach der oben angegebenen Methode unterworfen.

Aus der nachstehenden Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Polyisobutene eine deutlich bessere Wirksamkeit der Additive bedingen als die herkömmlichen.

27 02 604

Polyisobuten	Polymerisationsgrad <i>P</i>	Säurezahl des MSA-Adduktes	Anteil <i>E</i> der mit MSA reaktiven Doppelbindungen	Wirksamkeit nach dem Tüpfeltest in %
nach Beispiel 1	14	55	88	62%
nach Beispiel 2	31	24	79	56%
handelsüblich A	15	16	28	43%
handelsüblich B	22	18	43	43%

MSA = Maleinsäureanhydrid

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)